

流動層法による吸着除去処理の速度論的考察

(1994年10月12日受理)

加瀬野 悟・篠田 純男・高橋 照男*

流動層法による吸着処理として水銀除去を取りあげ、その速度論的考察を行った。吸着塔全体の吸着モデルより見かけ上の総括容量係数を導き、それを実験的に求めた。これを用いて逐次計算を行うことにより、流動層吸着処理における水銀濃度の時間的変化のシミュレーションを行い、実験結果とよく一致した。

この吸着モデルを粒子径分布をもつ吸着剤を用いる場合に適用するため、粒子多段分級モデルを提案した。そのモデルに基づく計算値は実測値と一致した。また、実際の排水を用いて流動層吸着処理を行い、イオン交換水を用いたモデル排水との相違点を明らかにし、その処理における水銀濃度のシミュレーションを行った。

1 緒言

流動層法による吸着処理は、時間当たりの処理量が大きく、特に懸濁性排水の目詰まり対策として特に有効であるといわれている。また大学・病院等ではppbオーダーの低濃度の水銀含有排水がしばしば発生し、その有効な処理が切望されている。我々は、低濃度含有排水に対して流動層吸着法の適用を試みてきた¹⁾。

本報では、モデル排水を使って流動層による吸着除去処理における見かけ上の総括容量係数を実験的に求めることにより、その速度論的考察を行った。これらの知見に基づいて、流動層吸着処理における水銀濃度の時間的変化のシミュレーションを試みた。

また、実際の排水を使って流動層吸着処理を行い、モデル排水との比較検討を行った。

2 実験装置および方法

実験に用いた流動層装置の概略を図1に示す。流動層吸着塔本体は内径10cm、高さ90cmである。吸着塔下部には直径1.5cmのガラス球を充填した液整流部を設け、液分散器としては100meshのステンレス網を用いた。試料水40ℓを原水槽に投入した後、ポンプでヘッドタンクに送り、堰を溢流した一部の液は原水槽に戻る。試料水はオリフィス流量計で流速を測定した後、塔下部より吸着塔に入り、塔上部から原水槽に戻る。このようにして試料水を循環させながら吸着除去処理を行った。所定時間で塔入口と出口で試料水をサンプリングし、水銀濃度を測定した。

流動層吸着実験の前に、水銀に対する吸着剤の選択を検討した。2種類の粒状活性炭、キレート樹脂、陽イオンおよび陰イオン交換樹脂の等温吸着線を測定した結果を図2に示す。この図より、ppbオーダーの低濃度の水銀に対しては、粒状活性炭が適していることが明らかになったので、流動層吸着実験にはこの粒状活性炭を用いた。

岡山大学環境管理センター

700 岡山市津島中3-1-1

*川崎医療福祉大学医療情報学科

701-01 倉敷市松島 288

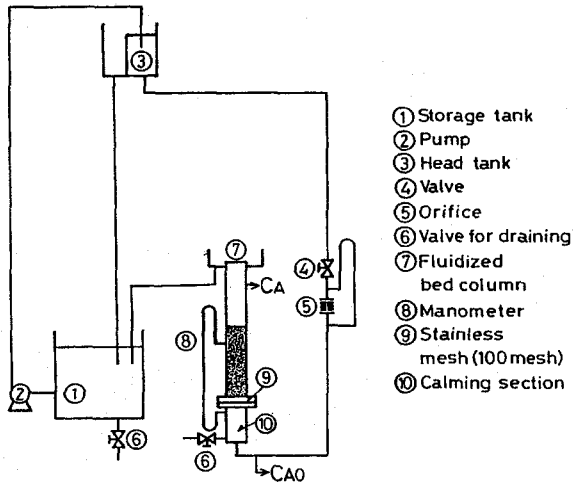


図1 実験装置

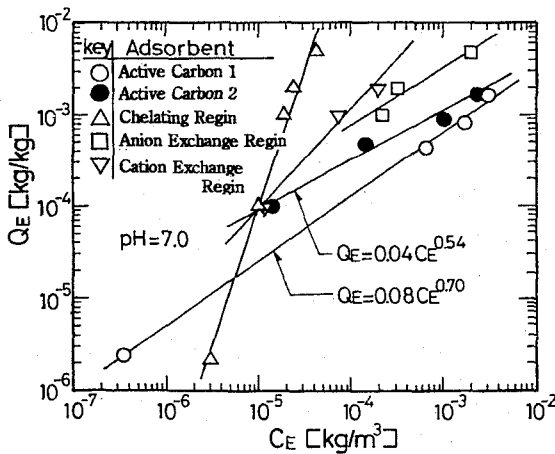


図2 各種吸着剤の吸着等温線

2 吸着モデル

活性炭単位体積当たりの水銀吸着量 Q は、塔入口濃度 C_{A0} と塔出口濃度 C_A 、液流速 U_0 、塔断面積 A から(1)式で表せる。実験的には、塔入口および出口の水銀濃度の時間的変化を、計算機により近似式で表し、それを積分することにより求められる。

$$Q = [U_0 A \int_0^t (C_{A0} - C_A) dT] / W \quad (1)$$

また吸着速度は(2)式のように、見かけの総括容量係数 K_{La} と対数平均濃度 $(\Delta C)_{lm}$ の積で表すことができるとする。

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{U_0 A (C_{A0} - C_A)}{W} = K_{La} (\Delta C)_{lm} \quad (2)$$

対数平均濃度は(3)式で表せ、 C_A^* および C_{A0}^* は塔入口及び出口での平衡水銀濃度である。

$$(\Delta C)_{lm} = \frac{(C_{A0} - C_{A0}^*) - (C_A - C_A^*)}{\ln[(C_{A0} - C_{A0}^*) / (C_A - C_A^*)]} \quad (3)$$

本実験のように被吸着物質の濃度が極めて小さい場合、 C_A^* および C_{A0}^* は等しいとみなしても構わないので、その濃度を C^* とすると、対数平均濃度は(4)式となる。 C^* は実験的に求めた活性炭の吸着量から、予め求めておいた吸着等温線を使って求められる。

$$(\Delta C)_{lm} = \frac{C_{A0} - C_A}{\ln[(C_{A0} - C^*) / (C_A - C^*)]} \quad (4)$$

見かけの総括容量係数について整理すると(5)式となり、本式を用いて K_{La} を求めた。

$$K_{La} = [U_0 A (C_{A0} - C_A)] / [W (\Delta C)_{lm}] \quad (5)$$

3 実験結果および考察

(1) 総括容量係数

前述の見かけの総括容量係数を実験により求めた結果を図3に示す。図は活性炭への水銀の吸着量と等温吸着線から求めた飽和水銀吸着量の比に対して総括容量係数を点綴してある。この図から、 K_{La} が Q/Q_0 と共に急激に変化する領域Iと穏やかに変化する領域IIが存在することがわかる。領域Iでは液境膜での拡散が、領域IIでは粒子内拡散が支配的であると考えられる。

領域IとIIの境界の Q/Q_0 の値は全測定値の平均で0.17である。したがって各々の領域での総括容量係数を(6)(7)式で近似する。

$$\text{領域 I} \quad K_{La} = -a_1 (Q/Q_0) + b_1 \quad (6)$$

$$\text{領域 II} \quad K_{La} = -a_2 (Q/Q_0) + b_2 \quad (7)$$

$$a_2 = (0.17a_1 + b_1) / 0.83$$

$$b_2 = a_2$$

まず蒸留水に水銀を添加したモデル排水と均一な粒子径の活性炭を用いた流動層吸着実験の結果について述べる。

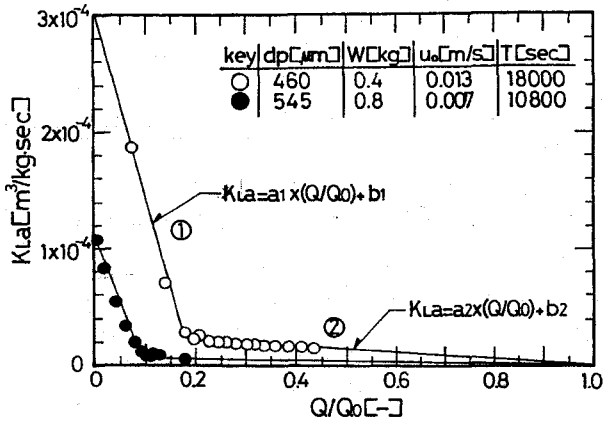


図3 総括容量係数と吸着飽和度の関係

総括容量係数を Q/Q_0 で整理すると、図4に示すように試料水中の水銀初濃度の影響はなくなり、同一の直線で表せる。活性炭の粒子径 d_p 、活性炭の充填量 W 、液流速を変化させて総括容量係数に及ぼす諸因子の影響を実験的に求めた結果、(6)式中の係数は(8)(9)式となった。

$$a_1 = 3.8 \times 10^{-5} d_p^{0.4} W^{0.8} (1 - \epsilon)^{-0.7} \quad (8)$$

$$b_1 = 3.8 \times 10^{-9} d_p^{1.2} W^{0.27} (1 - \epsilon)^{-1.4} \quad (9)$$

(6) および(8)(9)式を用いた領域Iにおける K_{La} の推算値と実測値の比較を図5に示す。

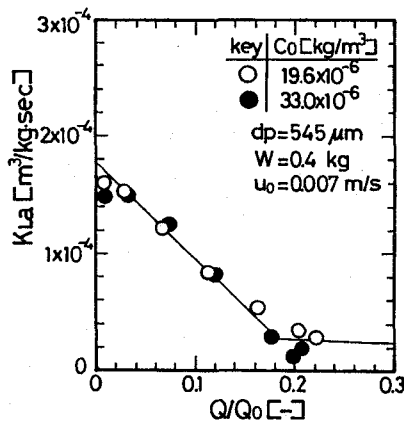


図4 総括容量係数と吸着飽和度の関係

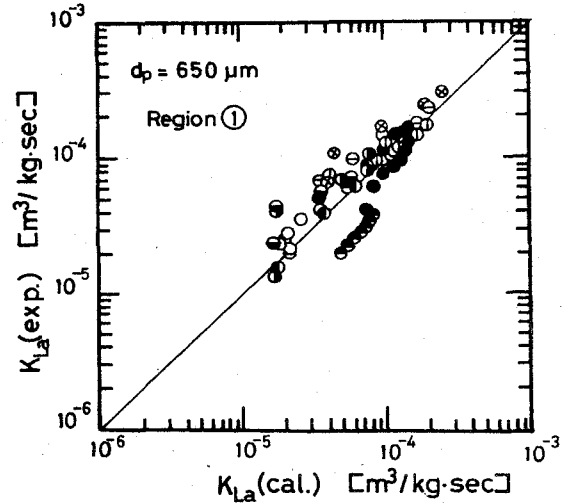
(2) 残留水銀濃度のシミュレーション

本研究のように吸着剤の吸着量が非常に小さい場合、平衡濃度は塔内濃度に比べて極めて小さい

ので、平衡濃度を0とみなせしても大差はない。したがって、塔出口濃度 C_A は(5)式を変形して次式で表せる。

$$C_A = \exp(\ell n(C_{A0}) - K_{La} W / U_0 A) \quad (10)$$

(6)~(9)式から K_{La} を推算し、塔入口での水銀濃度 C_{A0} を(10)式に代入すれば塔出口濃度 C_A が計算できる。



key	W[kg]	u₀[m/s]	Co[kg/m³]	key	W[kg]	u₀[m/s]	Co[kg/m³]
●	0.2	0.007	22.2x10⁻⁶	⊖	0.4	0.014	27.2x10⁻⁶
●	0.2	0.007	20.2x10⁻⁶	⊗	0.4	0.017	28.2x10⁻⁶
○	0.4	0.007	21.4x10⁻⁶	●	0.4	0.003	31.9x10⁻⁶
○	0.4	0.008	29.8x10⁻⁶	●	0.6	0.007	29.5x10⁻⁶
⊖	0.4	0.005	29.5x10⁻⁶	●	0.8	0.007	21.8x10⁻⁶
⊖	0.4	0.013	27.2x10⁻⁶				

図5 総括容量係数の相関

この計算を逐次計算することにより、塔入口および出口の水銀濃度の時間的変化をシミュレーションできる。その一例を図6に示すが、この場合の逐次計算の刻み幅は6 secである。計算結果は実測値とよく一致する。

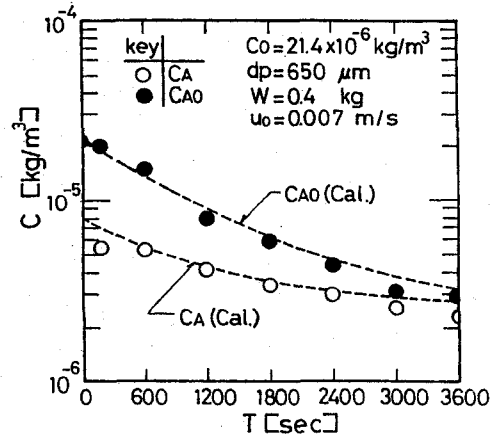


図6 水銀濃度の時間的変化のシミュレーション

(3) 粒子径分布のある吸着剤を用いた場合

これまででは均一粒子径の吸着剤を用いた場合の結果を述べてきたが、実際の処理に用いる吸着剤は均一な粒子径ではなく粒子径分布をもつ。図7にふり1段分に調整した均一径の活性炭(点綴点○)と粒子径分布をもつ活性炭(点綴点△)の総括容量係数の測定結果を示す。図中の実線が前述した均一粒子径に対する K_{La} の推算式(6)~(9)式の計算値である。

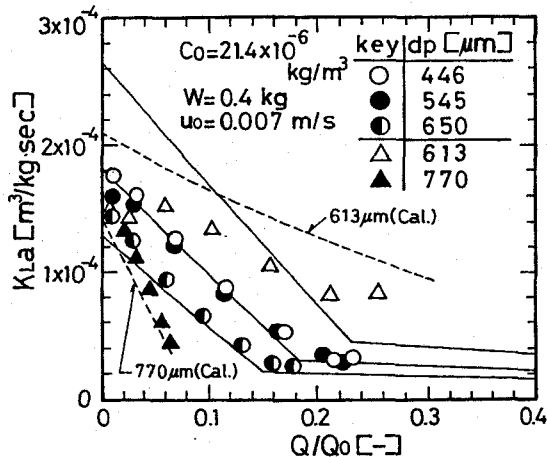


図7 均一粒子径と粒子径分布をもつ活性炭の総括容量係数

ふり1段分の場合には実測値と計算値は一致するが、粒子径分布をもつ場合には異なる。そこでこのような場合に吸着モデルを適用するために、以下に述べる粒子多段分級モデルを考えた。

表1に示す粒子径分布をもつ平均粒子径613 μ mの活性炭の場合、粒子がふり1段ずつ完全に分級した6段の粒子層(図8)を仮定する。そして最下段の第1段で前述の吸着モデルを適用して計算を行い、出口濃度を求め、この値を用いて第2段の計算を行う。このようにして各段を順次計算することにより塔入口と出口の水銀濃度を求め、この計算を逐次計算することにより、水銀濃度の時間的変化が計算できる。

図9に実際の塔入口と出口の水銀濃度の時間的変化の測定結果を示す。図中の各破線が仮定の各段での濃度を表しており、最終的には塔入口、出口の濃度は各々図中の実線で表すことができ、実測値とほぼ一致する。またこのモデル計算から得られた粒子径分布をもつ活性炭の K_{La} の値を図7

中に破線で示すが、推算値と実測値は同様の傾向となり値もほぼ一致する。

表1 活性炭(平均粒子径613 μ m)の粒子径分布

Bed No.	粒子径範囲[μ m]	重量分率[wt%]
1	1000 - 840	0.5
2	840 - 710	3.9
3	710 - 590	62.5
4	590 - 500	30.0
5	500 - 420	2.9
6	420 - 350	0.5

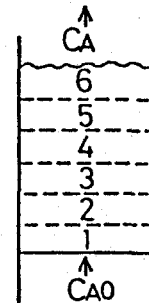


図8 粒子多段分級モデル

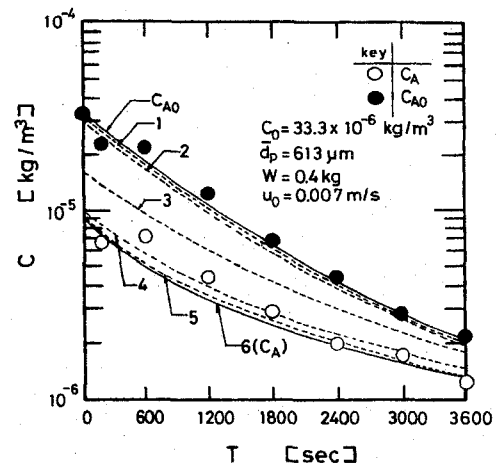


図9 粒子多段分級モデルによるシミュレーション

(4) 実排水(洗煙排水)の場合

(1)~(3)節ではイオン交換水に水銀を添加したモデル排水を使った場合の結果を述べたが、実排水を用いて流動層吸着処理を実験的に検討した。実排水としては、有機廃液燃焼処理装置で発生した洗煙排水を用いた。

図10に塔出口水銀濃度の時間的変化の測定結果を示す。モデル排水に比べ洗煙排水の方が速く吸着除去される。この原因については洗煙排水中の塩素が問題であると思われるが²⁾、詳しい考察は本稿では省略する。図11に洗煙排水とモデル排

水の吸着等温線を示すが、両者は全く異なった値を示す。また図12に示すように、実験から得られた両者の総括容量係数の値も大きく異なる。

以上のことからモデル排水のデータでは、実排水の結果を予測できないことがわかる。しかし実排水を用いて、(1)～(3)節で述べた速度論的検討を行い、実排水の総括容量係数の推算式が得られれば、水銀濃度の時間的変化を計算することができる。そのシミュレーションの一例を図12に示すが、計算値と実測値はよく一致する。

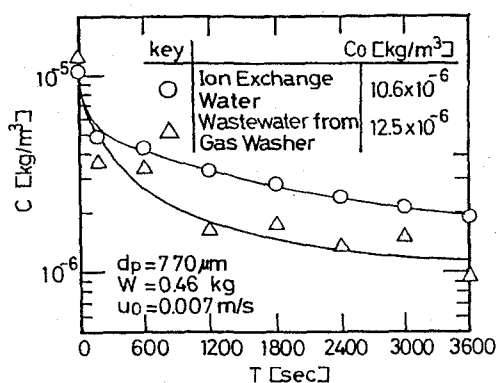


図10 洗煙排水とモデル排水の塔出口水銀濃度

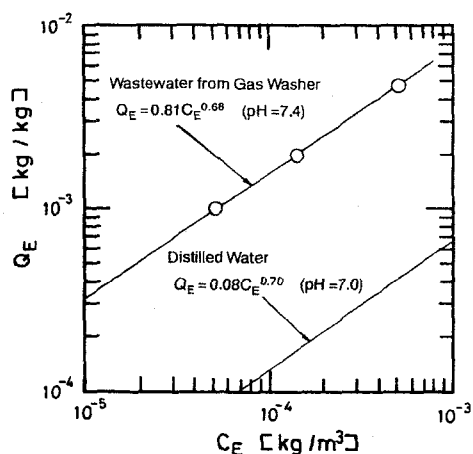


図11 洗濯排水とモデル排水の等温吸着線

4 結言

塔全体の吸着モデルにより、流動層法による吸着除去処理の速度論的考察を行った。

まず蒸留水に水銀を添加したモデル排水と均一粒子径の活性炭を用いて、見かけ上の総括容量係数を実験的に求めその推算式を得た。この推算式

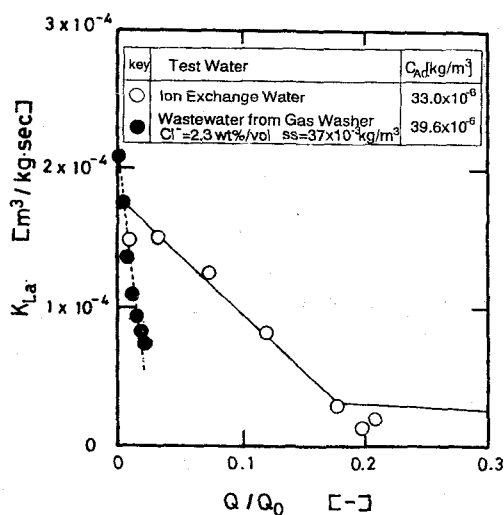


図12 洗煙排水とモデル排水の総括容量係数

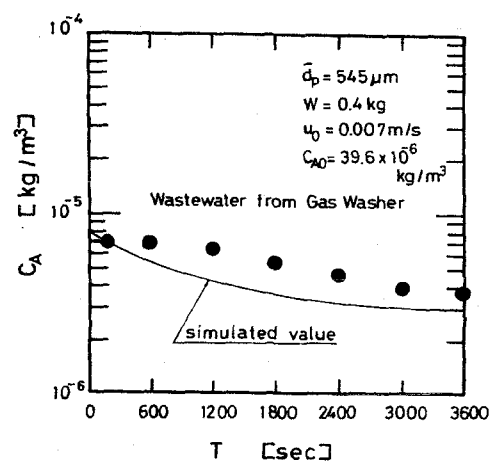


図13 洗煙排水の塔出口水銀濃度の計算結果

を使って、塔入口および出口の水銀濃度の時間的変化のシミュレーション計算を行い、実測値と一致した。

次に粒子径分布をもつ吸着剤を使用する場合に適用するために、粒子多段分級モデルを提案した。このモデルに基づく計算値と実測値はよく一致した。

さらに実排水である洗煙排水の流動層吸着処理の実験を行い、モデル排水との比較検討を行った。実排水の場合にも、実排水での総括容量係数を求めることで、水銀濃度の時間的変化をシミュレーションできることを示した。

- 1) 加瀬野悟, 高橋照男, 伊永隆史: 岡山大学環境管理センター報, (9), 21 (1987)
- 2) 加瀬野悟, 池田博史, 高橋照男: 環境科学シンポジウム1988要旨集, p.107 (1988)

Kinetics of Fluidized Bed Treatment to Adsorb Mercury

Satoru Kaseno, Sumio Shinoda, Teruo Takahashi*

Center for Environmental Science and Technology, Okayama University;

Tsushima Okayama 700

** Kawasaki University of Medical Welfare;*

Matsushima, Kurashiki Okayama 700

Fluidized bed treatment to adsorb mercury was discussed. The adsorption model to discuss kinetics was proposed. Over-all coefficient of mass transfer was measured and its correlated equation was obtained. The simulation of concentration variation by the model was coincident with experimental data. The multi-stage classification model was proposed to apply the adsorption model to particles with wide range of size.

Fluidized bed treatment for actual wastewater was discussed. Concentration variation in the treatment was able to be simulated by the model that over-all coefficient of mass transfer obtained from experiments of actual wastewater was used.